

PAT-NO: JP363123825A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63123825 A  
TITLE: PRODUCTION OF GLASS

PUBN-DATE: May 27, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAJIMA, YOSHIHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEIKO EPSON CORP N/A	

APPL-NO: JP61268165

APPL-DATE: November 11, 1986

INT-CL (IPC): C03 B 020/00 , C03 B 008/02 , C01 B 033/158

US-CL-CURRENT: 501/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To reducing sintering rate, to decompose and remove contained ammonium chloride and to suppress occurrence of foams in producing glass by sol-gel method, by adding an aluminum compound to a sol solution.

CONSTITUTION: A first solution containing silica fine particles obtained by hydrolyzing an alkyl silicate with a basic reagent in the solution is mixed with a second solution obtained by hydrolyzing an alkyl silicate with an acidic reagent in a given ratio to prepare a sol solution. Then the sol solution is mixed with an aluminum compound (e.g. fine particle of alumina) and gelatinized to prepare wet gel. Then the wet gel is dried to obtain a dry gel, which is sintered to give transparent glass. Consequently, high-quality glass suitable as photomask substrate for IC, etc., can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-123825

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和63年(1988)5月27日  
C 03 B 20/00 7344-4G  
8/02 7344-4G  
// C 01 B 33/158 7918-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 ガラスの製造方法

⑯特 願 昭61-268165

⑰出 願 昭61(1986)11月11日

⑱発 明 者 中 島 好 啓 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑳代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガラスの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) アルキルシリケートを、塩基性試薬で加水分解して得られるシリカ微粒子を溶液中含む第一の溶液と、アルキルシリケートを、酸性試薬で加水分解して得られる第二の溶液とを、所定の割合で混合して得られるゾル溶液をゲル化させてウエットゲルを作り、前記ウエットゲルを乾燥してドライゲルとした後、前記ドライゲルを焼結して透明ガラス体を得るというガラス合成において、前記ゾル溶液にアルミニウム化合物を添加することを特徴とするガラスの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ゾルーゲル法によるガラスの製造方

法に関する。

(従来技術)

従来のゾルーゲル法によるガラスの製造方法は、特願昭60-028001の後に、アルキルシリケートを、塩基性試薬で加水分解して得られるシリカ微粒子を溶液中含む第一の溶液と、アルキルシリケートを酸性試薬で加水分解して得られる第二の溶液とを、所定の割合で混合して得られるゾル溶液をゲル化させてウエットゲルを作り、前記ウエットゲルを乾燥してドライゲルとした後、焼結して透明ガラス体を得るというものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、前述の従来技術では、ドライゲルを焼結して、透明ガラス体を得るに際して、前記ドライゲル中に多量に含まれている塩化アンモニウムが原因で、透明ガラス体が気泡を含みやすいという問題点を有する。これは、発泡を抑制するため、多孔質体である前記ドライゲルの閉孔化をガラス中での拡散速度の大きいHeガス雰囲気とし

くは、減圧下で行うのだが、前記ドライゲル中に含まれる塩化アンモニウムが分解することによって生じるガスが、閉孔化時の雰囲気に影響を与えるためと考えられる。

そこで本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところは、結晶、気泡等のない均質で高品質な石英ガラスを製造する方法を提供するところにある。

(問題点を解決するための手段)

(i) 本発明のガラスの製造方法は、アルキルシリケートを塩基性試薬で加水分解して得られるシリカ微粒子を溶液中含む第一の溶液と、アルキルシリケートを、酸性試薬で加水分解して得られる第二の溶液とを、所定の割合で混合して得られるゾル溶液をゲル化させてウェットゲルを作り、前記ウェットゲルを乾燥してドライゲルとした後、前記ドライゲルを焼結して透明ガラス体を得るというガラス合成において、前記ゾル溶液にアルミニウム化合物を添加することを特徴とする。

(作用)

本発明の上記の構成によれば、アルミニウム化合物の添加することにより、焼結は遅くなり、その結果、ドライゲル中の塩化アンモニウムが分解した後、閉孔化が終了することとなり、ガラス体の発泡が抑制される。アルミニウム化合物の添加により、焼結が遅くなるのは、この添加物が、 $SiO_2$ の焼結相と全く相互作用を持たず物質輸送を阻害するためと考えられる。

(実施例)

実施例 1

精製した市販のエチルシリケート 1.470 ml、無水エタノール 2.240 ml、アンモニア水(29%) 50 ml、水 510 ml を混合し、2時間激しく攪拌した後、冷暗所にて一晚静置し、シリカ微粒子を成長させた。この溶液に、水 720 ml を添加した後、減圧濃縮して 700 ml とした後、2規定の塩酸を用いて pH 値を 4.2 に調整して第一の溶液を作製した。この溶液には、 $0.40 \mu m$  の平均粒径をもつシリカ微粒子が 38.4 g 含まれている。(シリカ微粒子濃度

$0.55 g/ml$ )

別に、精製した市販のエチルシリケート 830 ml に 0.02 規定の塩酸 205 g を加え、激しく攪拌して加水分解し、第二の溶液を作製した。

第一の溶液と第二の溶液を混合しゾル溶液を作製した。(有効シリカ濃度  $0.33 g/ml$ )

前記ゾル溶液に微粒末アルミナを 0.02 g 添加した後、pH を 4.2 に調整し、ポリプロピレン製容器(幅 300 mm × 300 mm × 高さ 100 mm) 2 個に 750 ml ずつ移し入れ、フタをして密閉した。混合後 2 時間後にゲル化が起こり、ウェットゲルが得られた。

前記ウェットゲルを密閉状態のまま 3 日間熟成し、その後 0.4% の開口率をもったフタにとりかえ  $60^\circ C$  で乾燥させたところ、14 日間で、室温に放置しても割れない安定なドライゲル(210 mm × 210 mm × 8 mm) が得られた。

次に前記ドライゲルを石英ガラスを炉芯管とするガス置換炉に入れ、乾燥空気を  $50/min$  の

流量で炉芯管内に流入した状態で、昇温速度  $60^\circ C/hr$  で  $30^\circ C$  から  $200^\circ C$  まで加熱し、この温度で 3 時間保持し、続いて  $200^\circ C$  から  $300^\circ C$  まで昇温速度  $60^\circ C/hr$  で加熱し、この温度で 3 時間保持して脱吸替水を行った。

続いて昇温速度  $60^\circ C/hr$  で  $300^\circ C$  から  $500^\circ C$  まで加熱し、この温度で 5 時間保持し、脱炭素、脱塩化アンモニウム処理を行った。

続いて、乾燥空気に代えて、純ヘリウムガスを  $3.5 l/min$  の流量で炉芯管内に流入した状態で、昇温速度  $30^\circ C/hr$  で  $500^\circ C$  から  $1,200^\circ C$  まで加熱し、この温度で 5 時間保持して、閉孔化処理を行った。

続いて、前記閉孔化処理を行った試料を黒鉛発熱炉に入れ、窒素雰囲気中、 $1,780^\circ C$  まで 2 時間で昇温し、この温度で 20 分間保持し、透明な石英ガラス(150 mm × 150 mm × 4 mm)を得た。

前記石英ガラスを厚さ 2 mm に鏡面研磨し、略

室内で50,000luxの照度の集光ランプを当てたが、輝点は、全く検出されず、気泡等が存在しないことがわかった。また紫外域での透過率を測定したところ、200nmまでの90%以上を保持しており、光学的に極めて高品質だった。

また、前記石英ガラス中のAl濃度をICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析で測定したところ、10ppmであった。

#### 比較例1

実施例1と同様な方法で得た第一の溶液と第二の溶液を混合し、pH4.2のゾル溶液を作成した。(有効シリカ濃度0.33g/ml)

前記ゾル溶液をポリプロピレン製容器(幅300mm×300mm×高さ100mm)2個に750mlずつ移し入れ、フタをして密閉した。混合後2時間後にゲル化が起こり、ウェットゲルが得られた。

前記ウェットゲルを、実施例1と同様な方法で熟成、乾燥させたところ、室温に放置しても割れない安定なドライゲル(210mm×210mm×8mm)が得られた。

次に前記ドライゲルを、実施例1と同様な方法で焼結したところ、透明な石英ガラス(150mm×150mm×4mm)が得られた。

前記石英ガラスを厚さ2mmに鏡面研磨し、暗室内で50,000luxの照度の集光ランプを当てたが、輝点は、全く検出されず、気泡等が存在しないことがわかった。また、紫外域での透過率を測定したところ、200nmまで90%以上を保持しており、光学的に極めて高品質だった。

また、前記石英ガラス中のAl濃度をICP発光分光分析で測定したところ、8ppmであった。

また、前記石英ガラス中のAl濃度をICP発光分光分析で測定したところ、8ppmであった。

#### 実施例3

実施例1と同様な方法で得た第一の溶液と第二の溶液を混合して、pH4.2のゾル溶液を作成した。

(有効シリカ濃度0.33g/ml)

ない安定なドライゲル(210mm×210mm×8mm)が得られた。

次に、前記ドライゲルを、実施例1と同様な方法で焼結したところ、透明な石英ガラス(150mm×150mm×4mm)が得られた。

前記石英ガラスを厚さ2mmに鏡面研磨し、暗室内で50,000luxの照度の集光ランプを当てたところ、20個前後の輝点が観察され、その大きさは、3~5μmであった。

#### 実施例2

実施例1と同様な方法で得た第一の溶液と第二の溶液を混合して、pH4.2のゾル溶液を作成した。(有効シリカ濃度0.33g/ml)

前記ゾル溶液に塩化アルミニウムを0.03g添加した後、ポリプロピレン製容器(幅300mm×300mm×高さ100mm)2個に750mlずつ移し入れ、フタをして密閉した。混合後2時間後にゲル化が起こり、ウェットゲルが得られた。

前記ウェットゲルを、実施例1と同様な方法で

前記ゾル溶液にアルミニウムエトキシドを0.03g添加した後、ポリプロピレン製容器(幅300mm×300mm×高さ100mm)2個に750mlずつ移し入れ、フタをして密閉した。混合後2時間後にゲル化が起こり、ウェットゲルが得られた。

前記ウェットゲルを、実施例1と同様な方法で熟成、乾燥させたところ、室温に放置しても割れない安定なドライゲル(210mm×210mm×8mm)が得られた。

次に、前記ドライゲルを、実施例1と同様な方法で焼結したところ、透明な石英ガラス(150mm×150mm×4mm)が得られた。

前記石英ガラスを厚さ2mmに鏡面研磨し、暗室内で50,000luxの照度の集光ランプを当てたが、輝点は、全く検出させず、気泡等が存在しないことがわかった。また、紫外域での透過率を測定したところ、200nmまで90%以上を保持しており、光学的に極めて高品質だった。

また、前記石英ガラス中のAl濃度をICP発

光分光分析で測定したところ、10ppmであった。

(発明の効果)

以上述べたように本発明によれば、アルキルシリケートを、塩基性試薬で加水分解して得られるシリカ微粒子を溶液中に含む第一の溶液と、アルキルシリケートを、酸性試薬で加水分解して得られる第二の溶液とを、所定の割合で混合して得られるゾル溶液をゲル化させてウェットゲルを作り、前記ウェットゲルを乾燥してドライゲルとした後、前記ドライゲルを焼結して透明ガラス体を得るというガラス合成において、前記ゾル溶液にアルミニウム化合物を添加することにより、試料の焼結は遅くなり、試料中の塩化アンモニウムが分解、除去された後、閉孔化が終了することにより、塩化アンモニウムが原因となっていた発泡を発生しにくくするという効果を有する。

また、本発明の石英ガラスは、極めて高品質であり、IC用フォトリソマスク基板等への応用が可能である。